Ueber

Condensationsproducte der Dioxyweinsäure

mit

aromatischen Hydrazinen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

bei der

hohen philosoph. Fakultät der Universität Basel

eingereicht von

Max Locher

aus Zürich.

WINTERTHUR
Buchdruckerei von J. Kaufmann
1887.

Ueber

Condensationsproducte der Dioxyweinsäure

mit

aromatischen Hydrazinen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

bei der

hohen philosoph. Fakultät der Universität Basel

eingereicht von

Max Locher

aus Zürich.

WINTERTHUR
Buchdruckerei von J. Kaufmann
1887.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0091

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Dr. **H. Ziegler,** unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, und meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. **C. Graebe,** für sein reges Interesse, das er an derselben zeigte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

I.

Geschichte und Darstellung der Dioxyweinsäure.

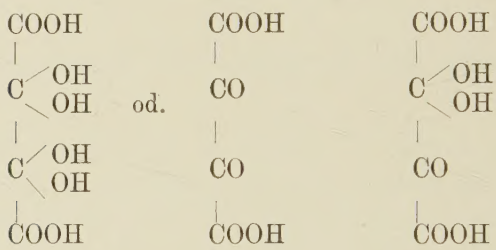
Bis zu dem Jahre 1883 ist die Dioxyweinsäure als Carboxytartronsäure betrachtet worden. Gruber[1]) hatte sie nämlich zuerst im Jahre 1879 aus der Protocatechusäure $C_6 H_3 (OH)_2 COOH$ 1 : 3 : 4 gewonnen durch Behandlung mit salpetriger Säure in ätherischer Lösung. Er beobachtete, dass sich das Natronsalz derselben leicht in Kohlensäure und Tartronsäure spaltet und glaubte daher dieser Säure folgende Constitutionsformel beilegen zu müssen:

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ HO-C-COOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

wonach der Name derselben bestimmt war. Auf andere Weise erhielten sie *Barth*[2]) und später *Werzig*[3]), der

[1]) B. 12. 514.
[2]) Wiener Monatsh. 1. 869.
[3]) Wiener Monatsh. 3. 825.

erstere aus Brenztraubensäure, der letztere aus Guajacol durch Einwirkung der oben erwähnten salpetrigen Säure. Diese Constitution wurde von *Kékulé*[1]) umgestürzt, indem er durch Reduction der Carboxytartronsäure zur Weinsäure gelangte. Von dieser Thatsache ausgehend, stand es nun fest, dass in der fraglichen Verbindung eine Kette von vier Kohlenstoffatomen zu suchen sei. Es blieb also, wenn man die Bibasicität auch noch in Betracht zog, nur die nachstehende Formel übrig:



da die Wassermoleküle, noch Analogie der Mesoxal- und Brenztraubensäure vernachlässigt werden können. Die betreffende Säure wurde von da an, ihrer Constitution gemäss mit dem Namen Tetraoxybernsteinsäure oder Dioxyweinsäure belegt.

Gegenwärtig wird sie oder vielmehr ihr Natronsalz in mehreren chemischen Fabriken dargestellt zur Fabrikation von Tartrazingelb; doch das Verfahren der Darstellung ist bis jetzt geheim gehalten worden. In den Besitz dieses Ausgangsproductes bin ich durch die Freundlichkeit des Herrn Dr. *Ziegler* gelangt.

---

[1]) A. 221. 238.

II.

Darstellung der arom. Hydrazine.

Die Ehre der Entdeckung dieser interessanten Körperklasse gebührt *E. Fischer*[1]). Diese Verbindungen lassen sich alle von dem hypothetischen Diamid $H_2N—NH_2$ ableiten, in welchem die Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt gedacht werden. Auf diese Weise ist man durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms zu primären, und durch Ersetzung zweier Wasserstoffatome derselben Amidgruppe zu secundären Basen gelangt. Zur Darstellung des einfachsten Repräsentanten, des Phenylhydrazins, geht man von Diazobensolchlorid aus, welches mit Natriumsulfit in phenylhydrazinsulfosaures Natrium und diazobenzolsulfosaures Natrium umgewandelt wird, welche mit Zinkstaub und Essigsäure vollständig reducirt werden. Diese letztere Operation kann auch mit Zinnchlorsäure und Salzsäure ausgeführt werden[2]), welche Methode sich sehr gut für Naphtylhydrazine eignet, wegen der Unlöslichkeit ihrer HCl. Salze[3]). Endlich eine Methode, nach der sich besonders die sec. Hydrazine leicht herstellen lassen, besteht in der Reduction von Nitrosodiphenylamin, -methylphenylamin, -äthylphenylamin etc. in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig oder für Methylphenylhydrazin in wässeriger Lösung nach der vor kurzem erschienenen Mittheilung von *E. Fischer*[4]).

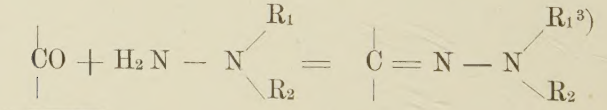
[1]) A. 190. 67; A. 212. 316.
[2]) B. 16. 2976.
[3]) B. 17. 572.
[4]) A. 236. 198.

III.

Condensationen der aromat. Hydrazine und Constitution der Carbizingruppe.

Aehnlich wie nach *Victor Meyer* das Hydroxylamin haben das Phenylhydrazin oder die Hydrazine im Allgemeinen die Eigenschaft sich mit Aldehyden, Ketonen und den betreffenden Säuren unter Wasseraustritt zu verbinden, wie dies von *E. Fischer* und *Reisenegger*[1]) beobachtet wurde. *E. Fischer* schlug desshalb die Hydrazine und speciell das leicht zugängliche Phenylhydrazin als Reagens auf die oben angeführten Körper vor. Die Condensationsprodukte der Aldehyde der Fettreihe zeigen meistens ölige Beschaffenheit, während die aromatischen, gut krystallisirte Verbindungen darstellen[2]). Im Weitern zeigte der gleiche Forscher, dass auch die Zuckerarten sich gegenüber diesem Körper gleich verhalten, eine werthvolle Eigenschaft zur qualitativen Bestimmung derselben.

Auf diese Weise wurde der Weg zu einer neuen Kategorie von Körpern gebahnt. Die Bestimmung der Constitution derselben hatte bei den Condensationen mit secundairen Hydrazinen keine Schwierigkeiten, da überhaupt nur folgender Fall eintreten kann:

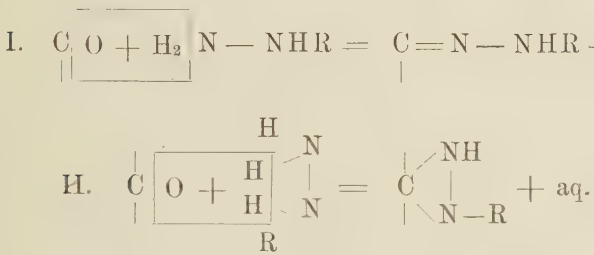


[1]) B. 16. 661.

[2]) B. 17. 572.

[3]) R bezeichnet einen Kohlenwasserstoffrest.

Wird aber die gleiche Operation mit einem primären Hydrazin ausgeführt, so zeigen sich folgende zwei Möglichkeiten:



Das Vorhandensein einer Atmongruppe, wie dies bei der zweiten Gleichung der Fall ist, ist zuerst von *E. Fischer* und *Besthorn*[1]) bei dem Phenylcarbizin nachgewiesen und mit dem Namen Carbizin bezeichnet worden. Beweise für diese Constitution wurden später geliefert von *L. Knorr* in seiner Arbeit: „Ueber Condensation von Acetessigester mit Phenylhydrazin“[2]), von *E. Fischer* und *Tafel*[3]), und von *v. Perger*[4]): „Ueber die Einwirkung von Acetessigester und Acetondicarbonsäureester auf Hydrazoverbindungen“. Es wurde daher auch den Körpern mit nachstehender Atomgruppirung

$$\begin{array}{l} =C-NH \text{ nach } L\ Knorr \\ \quad\ \ N-C_6H_5 \end{array}$$

der Name „phenylizin“ gegeben.

[1]) A. Chem. Pharm. 212. 332.

[2]) B. 16. 2597.

[3]) J. Tafel. Inauguraldissertation. Erlangen 1884.

[4]) Sitzungsberichte der k. Akademie d. Wissenschaft. Wien Band XCIII. II. Abtheil. Maiheft. 1886. — B. 19. 2140.

Experimenteller Theil.

I. Condensationen mit Phenylhydrazin.

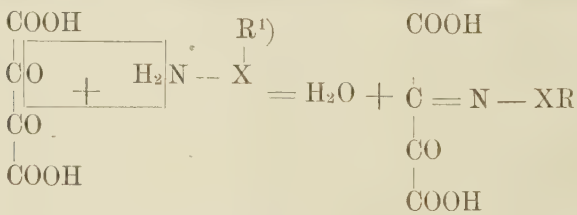
II. Condensationen mit sec.-aromatischen Hydrazinen.

I.

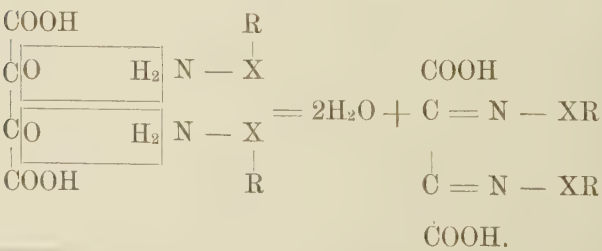
Condensationen von Phenylhydrazin mit Dioxyweinsäure.

Wirkt irgend ein Hydrazin auf Dioxyweinsäure ein unter Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels oder manchmal selbst ohne ein solches, so ist theoretisch die Entstehung von zwei Reihen verschiedener Körper möglich; da diese Säure zwei Ketonsauerstoffe in sich schliesst, die durch die Phenylizingruppe ersetzt werden können. In dem einen Falle reagirt ein Molecül Säure auf ein Molecül Hydrazin, im andern Falle dagegen ein Molecül Säure auf zwei Molecüle Hydrazin, so dass entweder ein oder zwei Molecüle Wasser abgespalten werden, wie dies die folgenden Gleichungen zum Ausdruck bringen sollen:

I.



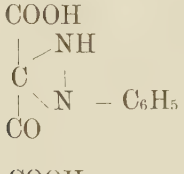
II.



[1]) Unter R ist irgend ein Hydrazinrest zu verstehen, ohne dass auf die Constitution desselben Rücksicht genommen wird.

Die Condensationsproducte der zweiten Reihe können natürlich eben so gut als Derivate der Bernsteinsäure betrachtet werden. Diese Verbindungen sind die weitaus beständigeren im Vergleich mit den von der Dioxyweinsäure abzuleitenden. Es ist mir auch nicht gelungen die bezüglichen Derivate der secundären aromatischen Hydrazine zu isoliren, wie dies die Beschreibung der angestellten Versuche zeigen wird.

Monophenylizindioxyweinsäure.



Diese Verbindung entsteht durch Vereinigung von 1 Mol. Dioxyweinsäure und 1 Mol. Phenylhydrazin. Man bereitet sich die Lösungen dieser beiden Körper in folgenden Verhältnissen; 10 gr. käufliches Phenylhydrazinchlorhydrat in 300 ccm. Wasser und 20 gr. Dioxyweinsaures Natrium in 30 cc. Salzsäure von 18%. Diese werden bei gewöhnlicher Temperatur mit einander vermischt, gut umgeschüttelt und 3—4 Stdn. stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich das Produkt, ein orangegelber Niederschlag, bestehend aus kleinen, federförmig gruppirten Krystallen, vollständig abgesetzt. Nach der Filtration wurde im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute war 95% der theoretisch berechneten Menge. Die Analyse wurde direkt von dem Rohprodukt gemacht nach dem Trocknen im ausgepumpten Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz.

I. 0,3455 gr. Substanz gaben 0,0116 gr. H_2O
und 0,6440 gr. CO_2

II. 0,1508 gr. Substanz gaben bei einer Verbrennung nach *Dumas* 15,6 ccm. feuchten Stickstoff bei 719,5 mm. Druck und 15° C.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{10}N_2H_8O_5$		I.	II.
C	50,85%	50,83%	—
H	3,39%	3,36%	—
N	11,87%	—	11,46%
O	33,89%	—	—
	100,00		

Um den Schmelzpunkt zu bestimmen, wurde der Körper in der Kälte in Alkohol gelöst und nachher unter der Pumpe bis zur Krystallisation concentrirt. Man erhält auf diese Weise eine dunkelbraune Krystallkruste, die aber pulverisirt wieder die ursprüngliche orangerothe Farbe des Ausgangsproduktes zeigte. Schmelzpunkt 173 — 4° unter schon ca. 20—30° früher eingetretener theilweiser Zersetzung. Die Löslichkeitsverhältnisse sind folgende: in Wasser, in der Kälte in Spuren löslich, in der Wärme dagegen tritt Zersetzung ein, indem ein Theil in Lösung geht. In Alkohol, Chloroform und Eisessig ist der Körper leicht löslich, in Benzol schwer, in Schwefelkohlenstoff, Aether sehr schwer, in Ligroïn unlöslich. Mit conc. Schwefelsäure entsteht eine braune Lösung aus welcher, auf baldigen Zusatz von Wasser, die Verbindung unverändert wieder herausfällt. Sie wird von Eisenchlorid schon in der Kälte oxydirt unter Bildung einer braunen bis grünen Färbung. Mit Chlorkalklösung tritt ebenfalls eine Veränderung ein unter Abscheidung eines braunen Körpers.

Neutrales Silbersalz.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde die eben beschriebene Säure in Ammoniakwasser gelöst, einen grossen Ueberschuss vermeidend, welcher im Vaccuum vertrieben wird. Auf Zusatz von Silbernitratlösung, — etwas mehr als der berechneten Menge, — entsteht ein orangegelber Niederschlag, der am Lichte sich bald olivengrün färbt. Derselbe wurde auf einem Filter gesammelt und im Exsiccator getrocknet. Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2860 gr. Substanz gaben 0,1360 gr. Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
COO Ag.	
$\dot{C}N_2H.C_6H_5$	
$\dot{C}O$	
$\dot{C}OO$ Ag.	
Ag. 48%	47,55%

Das neutrale Natriumsalz

bildet sich beim Auflösen der Säure in wenig conc. Natronlauge. Die Flüssigkeit wird erwärmt und mit viel Alkohol versetzt. Nach längerer Zeit setzt sich das Salz in Form von gelblichen Blättchen ab, die im Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht löslich sind.

Neutrales Bariumsalz.

Man löst in Ammoniakwasser und fällt mit $BaCl_2$-lösung, nachdem der Ueberschuss an Ammoniak wie oben angegeben vertrieben worden. Es fällt sogleich

ein hellgelber Körper heraus, der in kaltem Wasser wenig, in heissem aber, wie es scheint unter Zersetzung, sich löst. Beim Trocknen erleidet der Körper eine Veränderung, unter Abgabe von Kohlensäure. Es wurde daher eine direkte Analyse gemacht nach dem Trocknen im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz.

0,1460 gr. Substanz gaben 0,04545 Ba.

Berechnet für:	Gefunden:
COO	
$CN_2 HC_6 H_5$	
$Ba + 4 H_2O.$	
CO	
COO	
$Ba = 30{,}93\%$	$31{,}13\%$

Neutrales Kupfersalz

erhält man in Gestalt eines grünen Niederschlages, wenn man die Ammoniumsalz-Lösung mit überschüssigem Kupfersulfat versetzt.

Phenylizindioxyweinsäurediphenylhydrazin.

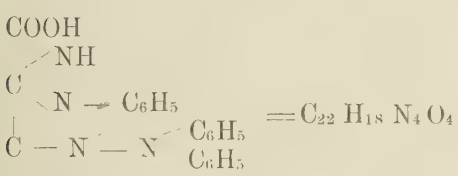
Diese Verbindung wurde darzustellen versucht, um die Existenz der Ketongruppe nachzuweisen, die in der Monophenylizindioxyweinsäure noch vorhanden sein muss. 5 gr. dieser Letzteren wurden mittelst der nöthigen Menge Natriumcarbonat und Wasser in Lösung gebracht; das gleiche Gewicht salzsaures Diphenylhydrazin, — diese Menge enthält schon einen kleinen Ueberschuss — wurde in wässeriger Lösung (300 cc.) hinzugegeben. Auf diese Weise ist man sicher, dass die ganze Menge Monophenylizindioxyweinsäure in den neuen Körper umgewandelt werden kann. Dieses Gemisch wurde auf dem Wasserbade erhitzt unter Zusatz von verdünnter Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion. Es bildete sich Anfangs ein hellgelber Niederschlag, der aber bald eine ziegelrothe Farbe annahm. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurde filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen um den Ueberschuss an salzsaurem Diphenylhydrazin zu entfernen. Zur Reinigung wurde aus Benzol oder Cumol[1]) umkrystallisirt, der Körper scheint aber dabei in kleinen Mengen in ein dunkler gefärbtes Anhydrid überzugehen, was den procentischen Kohlenstoffgehalt etwas erhöhte. Zwei Analysen führten zu nachstehenden Resultaten:

[1]) S. P. 160—70°.

I. 0,2953 gr. Substanz lieferten 0,0139 gr. H_2O
und 0,7176 gr. CO_2

II. 0,1317 gr. Substanz lieferten 16,2 cc. Stickstoff bei 710 mm. Druck und 13°.

Berechnet für: Gefunden:



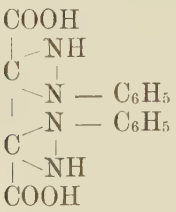
$= C_{22} H_{18} N_4 O_4$

COOH

		I.	II.
C	65,67%	66,27%	—
H	4,48%	4,71%	—
N	13,93%	—	13,56%
O	15,92%	—	—
	100,00		

Beim Erhitzen verwandelt sich diese Verbindung bei ca. 105° in eine dunkelrothe Masse, um bei 115° unter vollständiger Zersetzung zu schmelzen. Von den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Chloroform, Eisessig, Aether wird sie ziemlich leicht, besonders in der Wärme aufgenommen, zum Unterschied von Wasser und Ligroïn in denen sie total unlöslich ist.

Di-phenylizindioxyweinsäure.



Soll bei der Reaktion von Phenylhydrazin auf Dioxyweinsäure ausschliesslich dieses Condensationsprodukt entstehen, so ist die Zufuhr von Wärme nothwendig. Ist diese Bedingung erfüllt, so ist es gleichgiltig in welchem Verhältnisse die Quantitäten der Ausgangsmaterialien zu einander stehen. Zur Darstellung bedient man sich am Besten der berechneten Mengen mit einem kleinen Ueberschuss von Dioxyweinsäure. 20 gr. derselben wurden in 80 cc. Salzsäure von 18% gelöst, 30 gr. salzsaures Phenylhydrazin in 500 cc. Wasser, die beiden Flüssigkeiten zusammengeschüttet und auf dem Wasserbade erhitzt. Es bildete sich alsbald ein gelber, dicker Niederschlag, dessen Farbennuance eigenthümlicherweise etwas heller als bei der Monophenylizinverbindung, und welcher nach und nach so fest wird, dass man das Gefäss, ohne Gefahr etwas zu verlieren, umkehren kann. Unter dem Mikroscop betrachtet, zeigte er sternförmig geordnete rhombische Blättchen. Die Ausbeute an Rohprodukt war in allen

Fällen nahezu die theoretische, je nach der Reinheit des Ausgangsmaterials. Um die Substanz analysenrein zu erhalten, wurde aus Eisessig unkrystallisirt, mit verd. Essigsäure und Wasser gewaschen. Die Verbrennungen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1893 gr. Substanz lieferten 0,0738 gr. H_2O
und 0,4043 gr. CO_2

II. 0,2351 gr. Substanz lieferten 0,0970 gr. H_2O
und 0,5035 gr. CO_2

III. 0,2510 gr. Substanz lieferten 37,2 cc. Stickstoff bei 728 mm. Druck und 15° C.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{16}N_4H_{14}O_4$		I.	II.	III.
C	58,89%	58,22%,	58,40%	—
H	4,29%	4,43%,	4,59%	—
N	17,18%	—	—	16,65%
O	19,64%	—	—	—
	100,00			

Wird dieser Körper für sich erhitzt, so zersetzt er sich schon bald nach 100°, färbt sich dunkel und schmilzt vollständig zwischen 194 und 196°.

Im Wasser ist er unlöslich, damit längere Zeit gekocht, tritt Zersetzung ein, in Alkohol und Benzol in der Wärme selbst schwer löslich, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn nur in Spuren. Von conc. Schwefelsäure wird er mit brauner Farbe aufgenommen und fällt mit Wasser wieder heraus. Mit Eisenchloridlösung erfolgt Oxydation, jedoch bedeutend schwerer als dies bei Monophenylizindioxyweinsäure der Fall, ebenso mit Chlorkalklösung.

Saures Ammoniumsalz.

Man bereitet dasselbe, indem man die zweibasische Säure mit concentrirtem Ammoniakwasser im Ueberschuss versetzt und den entstehenden hellgelben Brei, der wahrscheinlich aus dem neutralen Salze besteht, gut umrührt, bei dieser Operation wird viel Wärme frei. Dieser Brei verändert bald an der Oberfläche sein Aussehen, eine orangerothe Farbe annehmend, die sich dann beim Erhitzen auf dem Wasserbade der ganzen Masse mittheilt. Die Ursache dieser Veränderung ist in dem Uebergang des neutralen Salzes in das saure zu suchen durch Abspaltung von Ammoniak, wie dies auch nach *Rammelsberg*[1]) bei dem betreffenden Salze der Bernsteinsäure der Fall ist.

Das in Lösung gegangene Salz krystallisirte beim Erkalten der Flüssigkeit in kleinen Nädelchen von orangegelber Farbe heraus. Im luftleeren Exsiccator getrocknet, zeigte es sich wieder etwas dunkler gefärbt. Zwei Analysen stimmten auf die Formel mit einem Molecül Krystallwasser:

I. 0,2458 gr. Substanz gaben 0,1061 gr. H_2O
und 0,4779 gr. CO_2

II. 0,2213 gr. Substanz gaben bei einer Verbrennung nach *Dumas* 37,6 cc. Stickstoff bei einem Drucke von 730 mm. und 11°.

[1]) Jahresb. über d. F. d. Ch. 1855. 467.

	Berechnet für	Gefunden	
$COONH_4$			
$CN_2HC_6H_5$			
$CN_2HC_6H_5$ + 1 aq.			
COOH			
		I.	II.
C	53,19%	53,01%	—
H	5,26%	4,80%	—
N	19,39%	—	19,46%
O	22,16%	—	—
	100,00		

Mit Zinkstaub erhitzt gibt dieser Körper die Pyrrolreaction, d. h. die reducirten Destillationsprodukte färben einen Fichtenspahn roth. Er muss sich nach den folgenden Gleichungen zuerst in das Amid und dann in die Succinimidverbindung verwandelt haben, welch letztere dann vollständig reducirt wurde:

$$\begin{array}{l} COONH_4 \\ | \\ CN_2HC_6H_5 \\ | \\ CN_2HC_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array} - H_2O + \begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CN_2HC_6H_5 \\ | \\ CN_2HC_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CONH\ H \\ | \\ CN_2HC_6H_5 \\ | \\ CN_2HC_6H_5 \\ | \\ CO\ |OH \end{array} - H_2O + NH \begin{array}{l} CO - C - N_2HC_6H_5 \\ \quad\quad | \\ CO - C = N_2HC_6H_5 \end{array}$$

Das neutrale Baryumsalz

wird erhalten durch Auflösen der Säure in verdünntem Ammoniakwasser, durch Vertreiben des Ueberschusses unter der Luftpumpe, oder mittelst eines Luftstromes und Fällen mit Chlorbariumlösung im Ueberschuss. Der sich bildende Niederschlag besteht aus einem gelben amorphen Körper, der lufttrocken direkt analysirt wurde.

I. 0,2828 gr. Substanz gaben 0,1232 gr. Ba SO_4
II. 0,3099 gr. „ „ 0,1347 gr. Ba SO_4

Berechnet für		Gefunden	
COO			
$CN_2HC_6H_5$	$Ba + 4aq.$	I.	II.
$CN_2HC_6H_5$			
COO			
Ba = 25,70%		25,62%	25,50%

Silbersalz der Anhydridsäure.

Es entsteht durch Auflösen des sauren Ammoniaksalzes in heissem Wasser und Fällen der heissen Lösung mit Silbernitrat. Der flockige Niederschlag erscheint zuerst in ziegelrother Farbe, welche am Lichte nach wenigen Minuten in eine prachtvoll zinnoberrothe übergeht. Ueber Schwefelsäure bis zur Gewichtconstanz getrocknet, zeigte diese Verbindung folgenden Silbergehalt:

I. 0,1861 gr. Substanz gaben 0,0488 gr. Silber
II. 0,3957 gr. „ „ 0,1029 gr. „

Von einer zweiten Darstellung gaben:

III. 0,1913 gr. Substanz, 0,0498 gr. Silber.

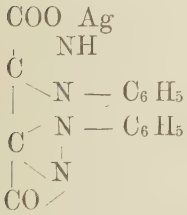
Berechnet für	Gefunden		
$C_{16}H_{11}N_4O_3Ag.$	I.	II.	III
Ag. = 26,02%	26,22%	26,00%	26,03%

Dieser Silbergehalt bestimmte mich anfangs diesen Körper für die Imidsilberverbindung zu halten, welcher nachstehende Struktur zukommen würde:

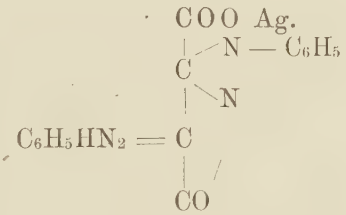
$$Ag\,N\begin{cases} CO - C = N_2HC_6H_5 \\ CO - C = N_2HC_6H_5 \end{cases}$$

mit 26,09% Silber.

Eine Stickstoffbestimmung gab mir aber Aufschluss, dass dieser Körper eine procentische Zusammensetzung entsprechend einer der folgenden Formeln besitze



oder



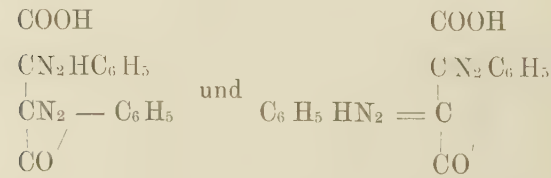
0,2648 gr. Substanz gaben bei einer Verbrennung nach *Dumas* 31,6 cc. Stickstoff unter 723 mm. Druck und 11°.

Berechnet für	Gefunden
$C_{16}N_4H_{11}O_3Ag.$	
N = 13,49%	13,52%

Dieser Körper entwickelt in der That mit concentrirten Alkalien erhitzt kein Ammoniak, was er, als Succinimidderivat ohne Zweifel thun würde.

Anhydridsäure.

3 gr. des soeben beschriebenen Silbersalzes wurden fein pulverisirt in 80 cc. Wasser suspendirt und bei gewöhnlicher Temperatur mit ca. 20 cc. verd. Salpetersäure versetzt. Das zuerst roth gefärbte Pulver wird unter fortwährendem Umschütteln in einen gelben, flockigen, viel leichtern Körper übergeführt. Das Ende der Reaction kann sehr leicht an der Abwesenheit des rothen Körpers constatirt werden, der sich wegen seiner Schwere immer am Boden des Gefässes absetzt. Das neue Produkt wurde nach gutem Auswaschen zur Reinigung in absolutem Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz wieder gefällt. Man erhält auf diese Weise mikroskopische, spindelförmige Blättchen, wahrscheinlich dem monoklinen Systeme angehörend, die getrocknet analysirt wurden. Sie schmelzen bei 221—2° unter Zersetzung. Hier sind natürlich ebenso wie beim Silbersalz zwei Constitutionsformeln möglich:



I. 0,1500 gr. Substanz gaben 0,0536 gr. Wasser
und 0,3455 „ CO_2

II. 0,2385 gr. Substanz lieferten 38,5 cc. Stickstoff bei 716,5 mm. Druck und 11°.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{16}N_4H_{12}O_3$		I.	II.
C	62,33%	62,8%	—
H	3,89%	4,00%	—
N	18,18%	—	18,13%
O	15,59%	—	—
	99,99%		

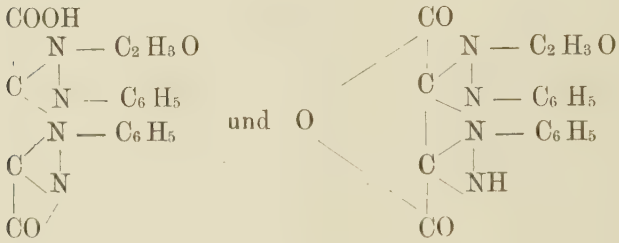
Als Anhydrid ist diese Verbindung beinahe unlöslich in Sodalösung in der Kälte, dagegen leicht löslich in Natronlauge. Sie ist in allen Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer löslich, ausgenommen Alkohol, in der Wärme dagegen leichter. Mit Essigsäure erwärmt, färbt sie sich dunkel. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit hellgelber Farbe gelöst.

Acetylanhydrid.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Bicondensationsprodukt von Phenylhydrazin mit Dioxyweinsäure entsteht eine Verbindung, die sich nach den Analysen als Acetylanhydridderivat herausstellte. Man bedient sich etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid auf ein bestimmtes Gewicht Säure und erhitzt beides zusammen auf dem Wasserbade. Sobald alle Substanz in eine dunkelrothe Lösung übergegangen, lässt man erkalten. Nach dem theilweisen Verdunsten des Lösungsmittels setzten sich rubinrothe Nadeln am Boden des Gefässes ab, welche noch ein-

mal aus Essigsäureanhydrid umkrystallisirt wurden. Sie zeigen dann einen Schmelzpunkt von 214° nach schon bei 180° eingetretener Dunkelfärbung.

Auch für diese Verbindung sind zwei Constitutionsformeln möglich, je nach dem man sich den Austritt eines Wassermolecüls denkt:



Eine Analyse stimmte auf die Formel

$C_{18} H_{14} N_4 O_4$

0,2934 gr. Substanz gaben 43,2 cc. Stickstoff bei 734 mm. Druck und 14°

Berechnet	Gefunden
N = 16,00%	16,48%

Derselbe Körper bildet sich, wenn man die Säure längere Zeit mit Eisessig über freier Flamme digerirt. Diese Methode scheint sich noch besser zu seiner Darstellung zu eignen, da sich das Rohprodukt unter dem Mikroscope betrachtet schon von grosser Reinheit erwies, ebenfalls stimmen Schmelzpunkt und Stickstoffgehalt mit dem Vorhergehenden überein.

0,2568 gr. Substanz gaben 37,6 cc. Stickstoff bei 717 mm. Druck und 16°.

Berechnet	Gefunden
N = 16,00%	16,08%

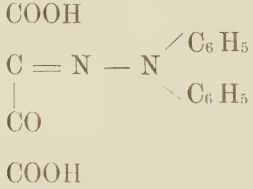
Das Acetylanhydrid verhält sich, was Löslichkeit anbetrifft, wie die Anhydridsäure, von Eisessig und Essigsäureanhydrid wird es am leichtesten aufgenommen.

II.

Condensationen secundärer aromat. Hydrazine mit Dioxyweinsäure.

Versuche zur Darstellung von Monodiphenylhydrazindioxyweinsäure.

Es ist mir nach einigen vergeblichen Versuchen nicht gelungen einen Körper von nachstehender Zusammensetzung zu erhalten:



Eine ganz ähnliche Condensation wie diejenige zwischen Dioxyweinsäure und Diphenylhydrazin ist von *Ad. Müller*[1]) ausgeführt worden und zwar mit Dioxyweinsäure und Hydroxylamin, auch dieser Forscher war nicht im Stande das einfache Condensationsprodukt zu isoliren. Obgleich eine grosse Analogie zwischen diesen beiden Fällen zu constatiren ist möchte ich doch die Existenz eines Körpers von obiger Constitution nicht

[1]) B. 16. 2985.

bestreiten, da meine Untersuchungen nicht als genügend erachtet werden können. Der Verlauf derselben könnte aber doch etwelches Interesse beanspruchen, daher werde ich ihn hier anführen.

Es wurden zwei Lösungen hergestellt, 30 gr. dioxyweinsaures Natrium in 120 cc. Salzsäure von 18% und 200 cc. Wasser; 10 gr. salzsaures Diphenylhydrazin in 1 Liter Wasser. Die zweite Lösung wurde mit der erstern in kleinen Portionen vermischt, nach jedem Zusatz gut umgeschüttelt, um die Bildung des Biondensationsproduktes zu vermeiden. Nach zweitägigem Stehenlassen hatte sich ein bräunlicher Körper abgesetzt, welcher von der Flüssigkeit getrennt wurde. Derselbe bestand wesentlich aus zwei Substanzen, einer in Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht löslichen und einer erst in der Wärme ganz in Lösung gehenden. Der erste dieser Körper konnte wegen dieser Eigenschaft aus Alkohol nicht krystallisirt erhalten werden, durch freiwilliges Verdunsten desselben trat vollständige Oxydation und durch Abdampfen Zersetzung ein. Man war somit gezwungen zu einem andern Lösungsmittel zu greifen, wofür sich Benzol gut eignete. Das vollständig getrocknete Rohprodukt wurde in der Kälte damit ausgezogen und die Lösung nachher mit Ligroïn fractionnirt gefüllt. Das zuerst fallende Produkt war grünlich gefärbt, also schon zum grössten Theil oxydirt. Das Filtrat wurde mit einer neuen Quantität Ligroïn versetzt, auf diese Weise resultirte zuletzt ein gelber Körper unter dem Mikroscope bäumchen- oder korallenartige Krystallagregate darstellend; selbst in verdünnter Luft und bei Lichtabschluss färben sie sich grün bis tiefblau. Mit Chloranil erhitzt entsteht eine rein blaue, intensive

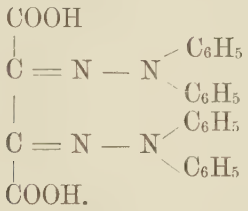
Färbung. Das Filtrat des Rohproduktes nimmt nach mehrtägigem Stehen bei Luftzutritt ebenfalls die gleiche Farbe an. Der Schmelzpunkt liegt annähernd bei 157 bis 59°, es ist derselbe sehr schwer zu bestimmen, da sich die Substanz schon weit unter demselben beinahe schwarz färbt. Der gleiche Körper wurde erhalten bei wiederholter Modifikation der Lösungsmittel und Concentrationsverhältnisse. Die Analysen der schon etwas grün gefärbten Verbindung führten zu folgenden Zahlwerthen:

	Berechnet für Monocond. Produkt.	**Berechnet** für Bicond. Produkt
C	58,18%	70,29%
H	4,24%	4,60%
N	8,48%	11,72%
O	29,09%	13,39%

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
C	71,12%	70,93%	—	—	71,02%
H	5,54%	5,69%	—	—	5,61%
N	—	—	9,31%	9,906%	9,61%

Bi-diphenylhydrazindioxyweinsäure.



Die Bereitung dieser Verbindung ist ganz analog derjenigen von Diphenylizindioxyweinsäure. 10 gr. Dioxyweinsaures Natrium werden in 40 cc. Salzsäure von 18% und 20 gr. salzsaures Diphenylhydrazin in 500 cc. Wasser gelöst, die beiden Flüssigkeiten zusammengeschüttet und auf dem Wasserbade unter zeitweiligem Umschütteln erhitzt. Diese Operation wird so lange fortgesetzt, bis sich das theilweise ausgeschiedene salzsaure Hydrazin in einen homogenen, hellgelben, später grünlichen Körper verwandelt hat. Dann wird filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute an Rohprodukt ist in den meisten Fällen eine theoretische. Zur Reinigung wird dasselbe mit kaltem Alkohol ausgewaschen um die grüngefärbten Verunreinigungen zu entfernen. Der zurückbleibende gelbe Krystallbrei wird in heissem Alkohol gelöst und in der Wärme mit Wasser bis zur beginnenden Trübung verdünnt. Beim Erkalten scheiden sich gelblichweisse, glänzende Blättchen ab; die aber um analysenrein zu sein noch mindestens zweimal umkrystallisirt werden müssen nach der oben angegebenen Weise.

Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

I. 0,1630 gr. Substanz gaben 0,0738 gr. Wasser und 0,4192 gr. CO_2.

II. 0,2432 gr. Substanz gaben 0,1019 gr. H_2O und 0,5217 gr. CO_2.

III. 0,1511 gr. Substanz gaben bei einer Verbrennung nach *Dumas* 16 cc. N bei 737,6 mm. und 16° C.

IV. 0,1247 gr. Substanz gaben 16,4 cc. N bei 736 mm. und 16° C.

	Berechnet für:	Gefunden:			
	$C_{28}H_{22}N_4O_4$	I.	II.	III.	IV.
C	70,29%	70,12%	69 73%	—	—
H	4,60%	5,03%	4,64%	—	—
N	11,72%	—	—	11,97%	12,12%
O	13,89%	—	—	—	—
	100,00%				

Aus Alkohol absol. oder Chloroform umkrystallisirt bildet dieser Körper gelbe Prismen, ist in Wasser und Schwefelkohlenstoff unlöslich, leicht löslich in Alkohol[1]), Chloroform, Eisessig und schwer löslich in Benzol. Mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, entsteht eine braune Lösung. Mit Schwefelsäure und Phenol oder Resorcin erhitzt (Liebermann) gibt dieses Condensationsprodukt eine dunkelgrüne Färbung, die beim weitern Erhitzen beinahe verschwindet um in der Nähe des Siedepunktes der Schwefelsäure wieder zurückzukehren. Der Schmelzpunkt liegt bei 175° unter Zersetzung.

[1]) In Form von Blättchen, in Prismenform erst nach längerem Digeriren.

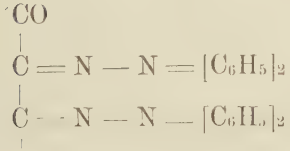
Das Anhydrid.

Erhitzt man diese zweibasische Säure auf dem Wasserbade mit überschüssigem Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid so färbt sich die Flüssigkeit, indem alle Krystalle in Lösung gehen, dunkelroth. Es muss so lange erhitzt werden bis keine gelben Krystalle am Grunde des Gefässes mehr zu bemerken sind. Man lässt erkalten und es scheiden sich kleine rubinrothe Prismen aus, die aus Eisessig noch einmal umkrystallisirt wurden. Aus alkokolischer Lösung wird der Körper mit Wasser in Nadelform gefällt.

Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. 0,2678 gr. Substanz lieferten 0,1104 gr. H_2O und 0,7143 gr. CO_2

II. 0,1922 gr. Substanz gaben 21,8 cc. Stickstoff bei 728 mm. Druck und 16° C.



	Berechnet für:	Gefunden:	
		I.	II.
C	73,04%	72,74%	—
H	4,35%	4,58%	—
N	12,19%	—	12,56%
O	10,43%	—	—
	100,01%		

In concentrirter Schwefelsäure ist der Körper mit dunkelgrüner Farbe löslich, um auf Zusatz von Wasser unverändert herauszufallen. Mit NaOH entsteht bei gewöhnlicher Temperatur das Salz der Säure, mit Wasser allein aber zeigte er selbst beim Kochen keine Veränderung. Das Anhydrid ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, weniger in Alkohol[1]) Eisessig und Aether, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Ein scharfer Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da es sich schon bei 160° zu zersetzen beginnt, zusammensickert und erst zwischen 218° und 220 vollständig in flüssigen Zustand übergeht.

Das neutrale Silbersalz

bildet sich, wenn man die Säure in verdünntem Ammoniakwasser löst, den Ueberschuss auf dem Wasserbade verjagt und mit Silbernitrat fällt. Es entsteht ein schmutzigweisser Niederschlag, der sich am Lichte schnell gelb bis braun färbt und in Wasser unlöslich ist. Eine Analyse ergab den der Formel entsprechenden Silbergehalt.

Berechnet für:	Gefunden:
COO Ag. | C = N — N = $(C_6H_5)_2$ | C = N — N = $(C_6H_5)_2$ | COO Ag.	0,3492 gr. gaben 0,1064 gr. Ag.
Ag. 31,21%	30,47%

[1]) Nimmt beim längeren Kochen wieder Wasser auf.

Neutrales Natriumsalz.

Die Säure wird in verdünnter Natronlauge oder Soda gelöst und in der Wärme mit Alkohol versetzt, nach dem Erkalten haben sich weisse glänzende Blättchen gebildet, die in wenig Wasser gelöst in rosettenförmig gruppirten Nadeln krystallisiren, welche hygroscopisch sind.

Das neutrale Kupfersalz bildet einen gelbgrünen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Bleisalz entsteht in Form eines weissen Niederschlages, wenn man eine Lösung des Natronsalzes mit Bleiacetat versetzt.

Tetrabromverbindung.

Die Säure wurde in Eisessig gelöst und etwas mehr als die für 4 Atome berechnete Menge Brom in Eisessiglösung in kleinen Portionen zugegeben. Dieses Gemenge wurde auf dem Wasserbade erhitzt und nachher Wasser zugesetzt bis zur beginnenden Trübung. Man erhält auf diese Weise gelbe Blättchen, die noch einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Was die Constitution dieser Verbindung anbelangt, so ist es wahrscheinlich, dass die Bromatome in die Benzolkerne eingetreten und nicht zur Sättigung der freien Valenzen des Kohlenstoffs und Stickstoffs in der Gruppe $\overset{|}{C} = N -$ gedient haben; denn das Diphenylamin selbst, von dem dieser Körper eigentlich ein Derivat ist, kann mit der grössten Leichtigkeit Bromsubstitutionsprodukte bilden[1]).

[1]) Hofmann, A. 132. 160; Gnehm B. 8. 926.

Eine Verbrennung mit reducirter Kupfer- und Silberspirale ergab folgendes Resultat;

	Berechnet für:		Gefunden:
	I. Additionsprod.	II. Substitutionsprod.	
C	42,10%	42,32%	41,85%
H	2,76%	2,25%	2,76%

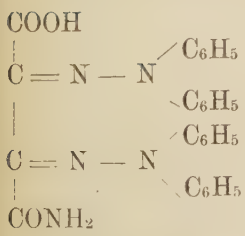
Schmelzpunkt 147—8° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig. Mit Essigsäureanhydrid bildet sich ebenfalls ein roth gefärbtes Anhydrid.

Einwirkung von Ammoniak auf das Anhydrid.

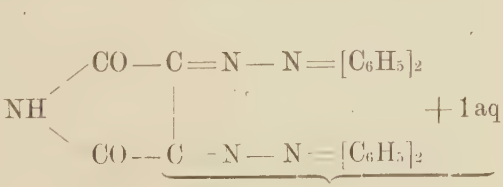
Dieser Versuch konnte nicht nach den gewöhnlichen Methoden ausgeführt werden, zum Beispiel durch Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf das geschmolzene Anhydrid, wie dies bei der Bernsteinsäure der Fall ist, weil sich dieser Körper schon vor dem Schmelzen zersetzt. Auch durch Destillation des Ammoniaksalzes wäre Nichts zu erreichen, da sich die entstehende dem Succiminid ähnliche Verbindung durch Destillation zersetzen würde. Ich versuchte daher Ammoniakgas auf eine Lösung des Anhydrids in Chloroform einwirken zu lassen. Das Gas wurde in der Wärme in die rothe Flüssigkeit eingeleitet, welche sich nach und nach ganz entfärbte. Nach Verdunstung des Chloroforms fanden sich in dem Gefässe kleine farblose rhombœdrische Krystalle. Die gelben Verunreinigungen hatten sich ganz an dem Rande abgesetzt, so dass der reine Körper leicht davon zu trennen war.

Die Verbindung kann nach der Theorie eine Zusammensetzung nach einer der folgenden Formeln haben:

I.



II.



d. h. er kann entweder Säureamid oder ein Säureimid + 1 aq sein.

Für die erste Formel spricht die Löslichkeit in Ammoniakwasser und die Schwerlöslichkeit in Alkohol[1]).

Für die zweite sprechen folgende Thatsachen: die Unlöslichkeit in Kali- oder Natronlauge, Schmelzpunkt 191°—92°, der nach Analogie der Succinaminsäure zu tief ist, was aus folgender Zusammenstellung zu ersehen:

Succinaminsäure	F. S. 300°;	
Succinimid	125—6°;	Fraglicher K. 191—92°.
Bernsteins.-anhydrid	120°;	Anhydrid zersetzt bei 180°, schmilzt bei 218—20°;

drittens gibt dieser Körper mit Zinkstaub destillirt die Pyrrolreaktion.

Eine Verbrennung führte zu folgendem Resultat:

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{28}H_{23}N_5O_3$		
C	70,44%	70,37%
H	4,81%	5,04%

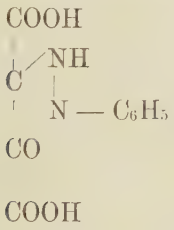
Die procentische Zusammensetzung ist für die beiden Körper die gleiche.

[1]) Nach Analogie der Succinaminsäure. Teuchert. A. 134. 136.

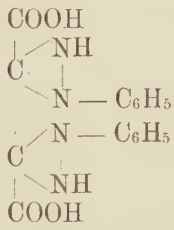
Zur bessern Orientirung in der vorliegenden Abhandlung sei es mir gestattet, die erhaltenen Resultate kurz zusammenzustellen.

1. Durch Condensation von Phenylhydrazin mit Dioxyweinsäure gelingt es zwei Bicarbonsäuren zu erhalten:

Monophenylizindioxyweinsaure

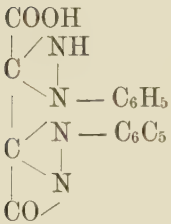


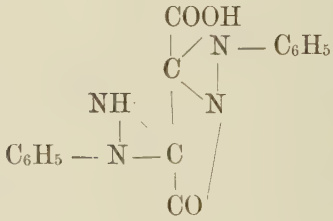
Di-phenylizindioxyweinsäure



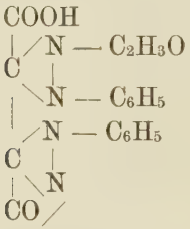
In denselben tritt die Phenylizingruppe als Chromogen auf, denn beide sind intensiv gelb, resp. orange gefärbt, desgleichen ihre Derivate. Von der Monophenylizindioxyweinsäure wurden dargestellt: das neutrale Silber, Natrium-, Barium- und Kupfersalz und, um die Existenz einer Ketongruppe zu beweisen, das Phenylizindioxyweinsäurediphenylhydrazin. — Die Di-phenylizindioxyweinsäure führte zu nachstehenden Verbindungen. Das saure Ammonsalz. Das neutrale Bariumsalz. Die Anhydridsäure, deren Constitution nicht genau festgestellt

werden konnte, die zwei möglichen Strukturen sind folgende:

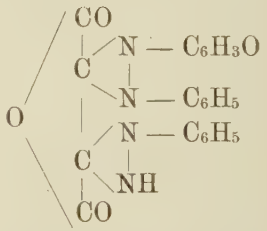




Das Gleiche ist von ihrem Silbersalz zu bemerken. Das Acetylanhydrid kann ebenfalls auf zwei verschiedene Arten constituirt sein:

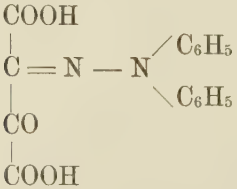


oder

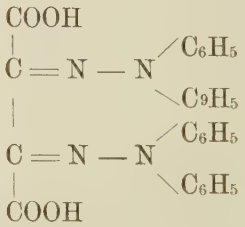


2. Bei der Einwirkung von Diphenylhydrazin auf Dioxyweinsäure gelang es nicht eine Verbindung analog der Monophenylizindioxyweinsäure zu erhalten, von der Formel *a.*

a.



b.



Der durch *b* ausgedrückte Körper ist beinahe farblos, bildet ein merkwürdigerweise rothes Anhydrid und beinahe ungefärbte Salze. Mit Ammoniakgas wurde eine Verbindung erhalten, die entweder ein Säureamid oder ein Imid darstellt. Eine Tetrabromverbindung krystallisirt in gelben Blättchen.

3. Als allgemeine Eigenschaft der beschriebenen Körper tritt die leichte Zersetzbarkeit derselben auf bei relativ niedern Temperaturen.